WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Būro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07D 491/10, 493/10, 495/10, A01N 43/90, C07F 9/6561, C07D 309/10, 309/14, 309/08 // (C07D 491/10, 311:00, 209:00) (C07D 493/10, 311:00, 307:00) (C07D 495/10, 333:00, 311:00)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/25928

A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

18. Juni 1998 (18.06.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/06708

(22) Internationales Anmeldedatum: 1. Dezember 1997 (01.12.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 51 686.2

12. Dezember 1996 (12.12.96) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAGEMANN, Hermann [DE/DE]; Kandinskystrasse 52, D-51375 Leverkusen (DE). FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 23, D-40789 Monheim (DE). BRETSCHNEIDER, Thomas [DE/DE]; Talstrasse 29b, D-53797 Lohmar (DE). ERDE-LEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, D-42799 Leichlingen (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, D-56566 Neuwied (DE). DAHMEN, Peter [DE/DE]; Altebrückerstrasse 63, D-41470 Neuss (DE). DOLLINGER, Markus [DE/DE]; Burscheiderstrasse 154B, D-51381 Leverkusen (DE).

GRAFF, Alan [DE/DE]; Gerstenkamp 19, D-51061 Köln (DE). ANDERSCH, Wolfram [DE/DE]; Schlodderdicher Weg 77, D-51469 Bergisch Gladbach (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: SUBSTITUTED PHENYLKETOENOLS AND THEIR USE AS PESTICIDES AND HERBICIDES

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE **PHENYLKETOENOLE SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL**

UND

IHRE

VERWENDUNG

ALS

(57) Abstract

This invention concerns phenyl-substituted cyclic ketoenols of formula (I) in which Het stand for one of the groups (1), (2) or (3), and G, V, W, Y, and Z have the meaning given in the description, processes and intermediate products for their production and their us as pesticides and herbicides.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue phenylsubstituierte cyclische Ketoenole der Formel (I), in welcher Het für eine der Gruppen (1), (2) oder (3) steht, und G, V, W, X, Y und Z die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litanen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑŪ	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldan	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Turkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NB	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	u	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EB	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

PCT/EP97/06708

SUBSTITUIERTE PHENYLKETOENOLE SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL

WO 98/25928

UND IHRE

VERWENDUNG

ALS

Die Erfindung betrifft neue phenylsubstituierte cyclische Ketoenole, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

-1-

Es ist bereits bekannt geworden, daß bestimmte phenylsubstituierte cyclische Ketoenole als Insektizide, Akarizide und/oder Herbizide wirksam sind.

Bekannt sind 1H-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, DE 44 40 594, WO 94/01 997, WO 95/01 358, WO 95/20 572, EP-A-668 267, WO 95/26 954, WO 96/25395 und WO 96/35 664) mit insektiziden, akariziden und gegebenenfalls herbiziden Wirkungen.

15

20

25

30

5

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte Δ³-Dihydrofuran-2-on-Derivate herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. DE-A-4 014 420). Die Synthese der als Ausgangsverbindungen verwendeten Tetronsäurederivate (wie z.B. 3-(2-Methyl-phenyl)-4-hydroxy-5-(4-fluorphenyl)-Δ³-dihydrofuranon-(2)) ist ebenfalls in DE-A-4 014 420 beschrieben. Ähnlich strukturierte Verbindungen ohne Angabe einer insektiziden und/oder akariziden Wirksamkeit sind aus der Publikation Campbell et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76 bekannt. Weiterhin sind 3-Aryl-Δ³-dihydrofuranon-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften aus EP-A-528 156, EP-A-0 647 637, WO 96/25395, WO 96/20196 und der oben genannte noch nicht offengelegten Patenanmeldung bekannt. Auch 3-Aryl-Δ³-dihydrothiophen-on-Derivate sind bekannt (WO 95/26 345, WO 96/25395 und WO 96/35664).

Die akarizide und insektizide Wirksamkeit und/oder Wirkungsbreite und/oder die Pflanzenverträglichkeit dieser Verbindungen, insbesondere gegenüber Kulturpflanzen, ist jedoch nicht immer ausreichend.

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I)

gefunden,

5

in welcher

- V für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy,
- 10 W für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylalkoxy oder Phenylalkylthio steht.
- X für Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy,
 Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy,
 Phenylthio, Phenylalkyloxy oder Phenylalkylthio steht,
 - Y für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro steht,

20

Z für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Hydroxy, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, Phenylthio, 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy, 5- oder 6-gliedriges Hetarylthio, Phenylalkyloxy oder Phenylalkylthio steht, oder

25

Y und Z gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochenen Cyclus stehen, oder

W und Z gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochenen Cyclus stehen,

5 Het für eine der Gruppen

worin

10 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

steht,

15

worin

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- 20 L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

- R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder Cyano substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,
- 10 R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder Cyano substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,
 - R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
- R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch
 Halogen oder Cyano substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden und gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden.

25

30

15

Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gege-

benenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

Unter Einbeziehung der Bedeutungen (1) bis (3) der Gruppe Het ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1) bis (I-3):

worin

10 G, V, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1-a) bis (I-1-g), wenn Het für die Gruppe (1) steht,

$$R^{1}$$
 O
 W
 X
 X
 Y
 $(I-1-b)$

$$R^3$$
-SO₂-O X Y $(I-1-d)$

- 7 -

$$R^7 - N$$
 R^6
 Z
 Y
 $(I-1-g)$

5 worin

E, L, M, V, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-2-a) bis (I-2-g), wenn Het für die Gruppe (2) steht,

$$R^1$$
 O
 X
 Y
 V
 $(I-2-b)$

$$\begin{array}{c|c}
 & L \\
 & II \\
 & C-M-R^2 \\
 & X & V \\
 & V & V
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & V & V & V \\
 & V & V & V & V \\
 & V & V & V & V
\end{array}$$
(I-2-c)

$$O-SO_2-R^3$$

$$V$$

$$O W Z$$
(I-2-d)

$$\begin{array}{c|c}
 & L \\
 & R^6 \\
 & R^7 \\
 & X \\
 & V \\
 & Y \\
 & Q \\
 &$$

worin

E, L, M, V, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-3-a) bis (I-3-g), wenn Het für die Gruppe (3) steht,

15

- 10 -

$$\begin{array}{c|c}
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & \\$$

$$\begin{array}{c|c}
 & L \\
 & R^6 \\
 & C - N \\
 & X \\
 & V \\
 & X \\
 & V
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & R^7 \\
 & X \\
 & V \\
 & Y \\
 & Z
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & (I-3-g)
\end{array}$$

10

worin

E, L, M, V, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

5

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach den im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

(A) Man erhält Verbindungen der Formel (I-1-a)

10

in welcher

V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

wenn man

Verbindungen der Formel (II)

20

in welcher

V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

5 R⁸ für Alkyl (bevorzugt C₁-C₆-Alkyl) steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

10 (B) Außerdem wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (I-2-a)

in welcher

15 V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (III)

20

in welcher

 $V,\,W,\,X,\,Y,\,Z\,\mbox{und}\,\,R^{m{8}}\,\,$ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

(C) Weiterhin wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (I-3-a)

5

in welcher

V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (IV)

15

in welcher

 $V,\,W,\,X,\,Y,\,Z\,$ und $\,R^{\,8}\,$ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

20

T für Wasserstoff, Halogen, Alkyl (bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl) oder Alkoxy (bevorzugt C_1 - C_8 -Alkoxy) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert.

Außerdem wurde gefunden,

5

10

- (D) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-b) bis (I-3-b), in welchen R¹, V, W, X, Y und Z die oben angebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), in welchen V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
 - α) mit Säurehalogeniden der Formel (V)

15

in welcher

- R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und
- Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

20

oder

B) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (VI)

25

(VI)

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

WO 98/25928 PCT/EP97/06708

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

- (E) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-3-c), in welchen R², V, W, M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), in welchen V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
- mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (VII)

$$R^2$$
-M-CO-Cl (VII)

in welcher

30

R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;
- (F) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-3-c), in welchen R², V, W, M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten
 Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), in welchen V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VIII)

$$CI \longrightarrow M-R^2$$
 (VIII)

in welcher

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,
- (G) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-d) bis (I-3-d), in welchen R³, V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), in welchen V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (IX)

15

$$R^3$$
-SO₂-Cl (IX)

in welcher

20

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

25 (H) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-e) bis (I-3-e), in welchen L, R⁴, R⁵, V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), in welchen V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

30

mit Phosphorverbindungen der Formel (X)

$$Hal - P \qquad (X)$$

$$\downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad$$

in welcher

 $L,\,R^4\,\mathrm{und}\,R^5\,$ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

5

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

10

(I) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-f) bis (I-3-f), in welchen E, V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), in welchen V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

15

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XI) oder (XII)

Me(OR¹⁰)_t (XI)
$$R^{10} \sim R^{11}$$
 (XII)

in welchen

20

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),

t für die Zahl 1 oder 2 und

25

 R^{10} , R^{11} , R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl) stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

15

20

- (J) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-g) bis (I-3-g), in welchen L, R⁶, R⁷, V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), in welchen V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
 - α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XIII)

 $R^{6}-N=C=L$ (XIII)

in welcher

R⁶ und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XIV)

$$R^6$$
 CI (XIV)

in welcher

25 L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide, Akarizide und Herbizide aufweisen und darüber hinaus häufig sehr gut pflanzenverträglich, insbesondere gegenüber Kulturpflanzen, sind.

5

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

- 10 V steht bevorzugt für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy.
 - W steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy oder Phenyl-C₁-C₄-alkylthio.
- X steht bevorzugt für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy oder Phenyl-C₁-C₄-alkylthio.

25

- Y steht bevorzugt für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro.
- steht bevorzugt für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁ C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Hydroxy, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phen-

oxy, Phenylthio, Thiazolyloxy, Pyridinyloxy, Pyrimidyloxy, Pyrazolyloxy, Phenyl- C_1 - C_4 -alkyloxy oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkylthio oder

Y und Z stehen bevorzugt gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl oder C₃-C₅-Alkendiyl, in welchen gegebenenfalls ein bis drei Glieder durch Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder eine Carbonylgruppe unabhängig voneinander ersetzt sein können, oder

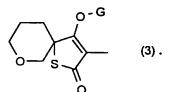
10

5

W und Z stehen gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl oder C₃-C₅-Alkendiyl, in welchen ein bis drei Glieder durch Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder eine Carbonylgruppe unabhängig voneinander ersetzt sein können.

15

Het steht bevorzugt für eine der Gruppen



20

G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

(insbesondere für (a), (b) oder (c))

5 in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

10

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder Cyano substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

20

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alk-oxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

25

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alk-oxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff,

10

15

20

25

30

Schwefel und Stickstoff (beispielsweise Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl),

für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl oder

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiertes 5-oder 6-gliedriges Hetaryloxy- C_1 - C_6 -alkyl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff (beispielsweise Pyridyloxy- C_1 - C_6 -alkyl, Pyrimidyloxy- C_1 - C_6 -alkyl oder Thiazolyloxy- C_1 - C_6 -alkyl).

steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder Cyano substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_8 -Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R³ steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio oder C₃-C₈-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder Cyano substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

10

5

- V steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy.
- W steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Benzyloxy.
- 20 X steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Benzyloxy.

- Y steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro.
- 30 Z steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Hydroxy, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-

C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenoxy oder Benzyloxy, oder

Y und Z stehen besonders bevorzugt gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder C₃-C₄-Alkendiyl, in welchen gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Glieder durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff unabhängig voneinander ersetzt sein können oder

10

5

W und Z stehen besonders bevorzugt gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder C₃-C₄-Alkendiyl, in welchen ein oder zwei nicht direkt benachbarte Glieder durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff unabhängig voneinander ersetzt sein können.

15

Het steht besonders bevorzugt für eine der Gruppen

20

G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

(insbesondere für (a), (b) oder (c))

5 in welchen

10

15

20

25

30

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenoxy- C_1 - C_5 -alkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₅-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₅-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₅-alkyl.

steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_7 -Cycloalkyl oder

15

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkyl oder C_1 - C_3 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

- steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.
- R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio oder C₃-C₄-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

WO 98/25928 PCT/EP97/06708 - 27 -

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

- V steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder iso-Propoxy.
- W steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor,
 Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, iso-Propyl, iso-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Phenyl oder Benzyloxy.
- X steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl,
 20 Butyl, iso-Butyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Cyano, Nitro, Phenyl oder
 Benzyloxy.
- Y steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl,
 Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy,
 Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy,
 Cyano oder Nitro.
- steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl,
 Ethyl, Propyl, Butyl, iso-Butyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy,
 Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy,
 Cyano oder Nitro, oder

10

Y und Z stehen ganz besonders bevorzugt gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy oder Trifluormethyl substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl, in welchem gegebenenfalls zwei nicht direkt benachbarte Glieder durch Sauerstoff ersetzt sind oder

W und Z stehen ganz besonders bevorzugt gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy oder Trifluormethyl substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl, in welchem gegebenenfalls zwei nicht direkt benachbarte Glieder durch Sauerstoff ersetzt sind.

Het steht ganz besonders bevorzugt für eine der Gruppen

G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

(insbesondere für (a), (b) oder (c))

25

30

in welchen

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- 5 L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
 - M für Sauerstoff oder Schwefel steht.
- R1 steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder
 Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder für
 gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl,
 i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder iso-Propoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht
 direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Benzyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl.

steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl,

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

15

10

R³ steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

20

R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino oder C₁-C₄-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

30

25

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusam-

25

men für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C₅-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

- Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.
- Erfindungsgemäß <u>bevorzugt</u> werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.
- Erfindungsgemäß <u>besonders bevorzugt</u> werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-a) genannt:

Tabelle 1

V	X	W	Y	Z
Н	Br	Н	Cl	Н
. Н	Cl	H	Br	Н
Н	Cl	Н	Cl	Н
Н	Cl	Н	F	Н
Н	F	Н	Cl	Н
H	Cl	Н	OCH ₃	Н
Н	Cl	Н	CH ₃	H
H	OCH ₃	Н	Cl	Н
Н	OCH ₃	Н	OCH ₃	Н
Н	CH ₃	Н	CI	н
Н	CH ₃	Н	F	Н
Н	CH_3	Н	OCH ₃	Н
H	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	Н
н	CH ₃	Н	CH ₃	Н
Н	Cl	Cl	Н	Н
H	Cl	F	Н	Н
Н	Cl	OCH ₃	Н	Н
Н	Cl	CH ₃	Н	H
H	Cl	OC_2H_5	Н	Н
Н	OCH ₃	OCH ₃	Н	Н
Н	CH ₃	CH ₃	Н	Н
Н	Br	CH ₃	Вг	Н
H	Cl	Cl	CH ₃	Н
Н	CH ₃	Br	CH ₃	Н

v	x	W	Y	Z
Н	CH ₃	Cl	CH ₃	Н
Н	CH ₃	OCHF ₂	CH_3	Н
Н	CH_3	OCH ₂ CF ₃	CH ₃	Н
H	CH ₃	OC_2H_5	CH ₃	Н
Н	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	Н
Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Н
· H	Br	Br	CH ₃	Н
Н	Cl	Cl	CH ₃	Н
Н	C_2H_5	C_2H_5	Br	Н
Н	CH ₃	CH ₃	Br	Н
Н	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	Н
Н	Br	Cl	CH ₃	Н
Н	Br	CH ₃	Cl	Н
Н	Cl	CH ₃	Br	Н
Н	C_2H_5	Br	CH ₃	Н
Н	CH ₃	O-C ₃ H ₇	CH ₃	Н
Н	CH ₃	O-Bz*	CH ₃	Н
Н	CH ₃	CH ₃	Cl	Н
H ·	CH ₃	Ph*	CH ₃	Н
Н	Cl	Н	Cl	CI
H	CH ₃	Н	CH ₃	CH ₃
Н	CH ₃	Н	Cl	CH ₃
Н	Br	H	Cl	CH ₃
Н	Br	Н	CH ₃	CH ₃
Н	Cl	Н	Br	CH ₃
· H	Cl	Н	Cl	CH ₃
Н	CH ₃	Н	Br	CH ₃
Н	Cl	Н	Cl	F
H	Cl	Н	-O-CF ₂ -O-	
Н	Br	Н	-(CH	
Н	Cl	Н	CH ₃	Cl

V	X	W	Y	· Z
Н	CH ₃	Н	H	Н
Н	Cl	H	Н	H
Н	Br	H	Н	Н
Н	O-Bz	H	Н	Н
Н	CF ₃	Н	Н	Н
Н	OCH ₃	H	Н	Н
Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	Н	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH_3	CH ₃	Н	CH ₃
H	Br	Br	-(CH ₂) ₃ -	
Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	F ·
Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br
Н	CH ₃	CH ₃	Н	Cl
Н	CH ₃	CH ₃	Н	Br
Н	Cl	Cl	Н	Br
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

^{*} Bz = Benzyl; Ph = Phenyl

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-2-a) genannt.

Tabelle 2

$$O \longrightarrow O \longrightarrow V$$

$$O \longrightarrow O \longrightarrow V$$

$$V$$

$$Z$$
(I-2-a)

in welcher

10

5

V, W, X, Y und Z die in Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen haben.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-3-a) genannt.

5 Tabelle 3

$$\begin{array}{c|c}
OH & X & V \\
\hline
O & S & V \\
\hline
O & W & Z
\end{array}$$
(I-3-a)

in welcher

15

10 V, W, X, Y und Z die in Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen haben.

Verwendet man gemäß Verfahren (A) N-[(4-Chlor-2,6-dimethyl)-phenylacetyl]-3-amino-3-carboxyethyl-tetrahydropyran als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (B) O-[(2-Chlor-6-methyl)-phenylacetyl]-3-hy20 droxy-3-carboxyethyl-tetrahydropyran, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen
Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

10

Verwendet man gemäß Verfahren (c) 2-[(2-Chlor-4,6-dimethyl)-phenyl]-4-(4-methoxy)-benzylmercapto-4,4-methylenoxypropyl-3-oxo-valeriansäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren ($D\alpha$) 3-[(2-Chlor-4-methyl)-phenyl]-5,5-methylen-oxypropyl-pyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (D) (Variante ß) 3-[(2,4-Dichlor)-phenyl]-4-hydroxy-5,5-methylenoxypropyl- Δ^3 -dihydrofuran-2-on und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

15

Verwendet man gemäß Verfahren (E) 8-[(2,4-Dichlor)-phenyl]-5,5-methylenoxy-propyl-pyrrolidin-2,4-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{c|c} CI & O \\ & II \\ O \cdot C \cdot CI \\ & O \cdot C_2H_5 \\ \hline O & Base \\ \end{array}$$

Verwendet man gemäß Verfahren (F) 3-[(2,6-Dibrom-4-methyl)-phenyl]-4-hydroxy-5,5-methylenoxypropyl-Δ³-dihydrofuran-2-on und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:

10

15

Na(+)

Verwendet man gemäß Verfahren (G) 2-[(2,4,6-Trimethyl)-phenyl]-5,5-methylen-oxypropyl-pyrrolidin-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (H) 2-[(4-Brom-2-chlor-6-methyl)-phenyl]-4-hydroxy-5,5-methylenoxypropyl- Δ^3 -dihydrofuran-2-on und Methanthio-phosphonsäure-chlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (I) 3-[(2,4-Dichlor)-6-methylphenyl]-5,5-methylenoxypropyl-pyrrolidin-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

10

15

Verwendet man gemäß Verfahren (J) (Variante α) 3-[(2-Chlor-4-brom-5-methyl)-phenyl]-4-hydroxy-5,5-methylenoxypropyl- Δ^3 -dihydro-furan-2-on und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (J) (Variante ß) 3-[(2-Chlor-4,6-dimethyl)-phenyl]-5,5-methylenoxypropyl-pyrrolidin-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)

$$\begin{array}{c|c}
 & CO_2R^8 \\
 & X \\
 & V \\
 & V \\
 & V
\end{array}$$
(II)

in welcher

V, W, X, Y, Z und R⁸

die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

5

Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man Aminosäurederivate der Formel (XV)

10 in welcher

R8 die oben angegebene Bedeutung hat,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XVI)

15

in welcher

V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

20

Hal für Chlor oder Brom steht,

acyliert (Chem. Reviews <u>52</u>, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. <u>6</u>, 341-5, 1968)

25

oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XVII)

$$\begin{array}{c|c}
 & CO_2H \\
 & X \\
 & V \\
 & V \\
 & X \\
 & Y
\end{array}$$
(XVIII)

in welcher

5 V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Die Verbindungen der Formel (XVII)

10

$$\begin{array}{c|c}
 & CO_2H \\
 & V \\
 & V \\
 & V
\end{array}$$
(XVII)

in welcher

V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XVII) beispielsweise, wenn man 3-Aminotetrahydropyran-3-carbonsäure der Formel (XVIII)

20

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XVI)

in welcher

5 V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht.

nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

Die Verbindungen der Formel (XVI) sind teilweise neu und lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z.B. WO 97/02 243, WO 97/01 535 und DE-196 13 171).

15

10

Man erhält die Verbindungen der Formel (XVI) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäuren der Formel (XIX)

$$Y \xrightarrow{V} X$$
 CO_2H
 (XIX)

20 in welcher

V, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogenierungsmitteln (z.B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. gegebenenfalls chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylenchlorid) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C, bevorzugt von -10°C bis 100°C, umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XIX) sind teilweise neu, sie lassen sich nach literaturbekannten Verfahren herstellen (Organikum 15. Auflage, S. 533, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, vgl. z.B.WO 97/02 243, WO 07/01 535 und DE-196 13 171). Man erhält die Verbindungen der Formel (XIX) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäureester der Formel (XX)

$$Y \xrightarrow{V} X CO_2R^8$$
 (XX)

10

5

in welcher

V, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart einer Säure (z.B. einer anorganischen Säure wie Chlorwasserstoffsäure) oder einer Base (z.B. eines Alkalihydroxids wie Natrium- oder Kaliumhydroxid) und gegebenenfalls eines Verdünnungsmittels (z.B. eines wässrigen Alkohols wie Methanol oder Ethanol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 100°C, hydrolysiert.

20

Die Verbindungen der Formel (XX) sind teilweise neu, sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XX) beispielsweise, indem man substituierte 1,1,1-Trichlor-2-phenylethane der Formel (XXI)

$$\begin{array}{c} V \\ X \\ Z \\ W \end{array} CCI_3 \end{array} \tag{XXI)}$$

in welcher

V, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

zunächst mit Alkoholaten (z.B. Alkalimetallalkoholaten wie Natriummethylat oder Natriumethylat) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. dem vom Alkoholat abgeleiteten Alkohol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 120°C, und anschließend mit einer Säure (bevorzugt eine anorganische Säure wie z.B. Schwefelsäure) bei Temperaturen zwischen -20°C und 150°C, bevorzugt 0°C und 100°C, umsetzt (vgl. DE-3 314 249).

Die Verbindungen der Formel (XXI) sind teilweise neu, sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen.

15 Man erhält die Verbindungen der Formel (XXI) beispielsweise, wenn man Aniline der Formel (XXII)

$$\begin{array}{c} V \\ X \\ NH_2 \end{array} \qquad (XXII)$$

in welcher

20

V, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Alkylnitrits der Formel (XXIII)

 R^{13} -ONO (XXIII)

in welcher

R¹³ für Alkyl, bevorzugt C₁-C₆-Alkyl steht,

30

in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. eines aliphatischen Nitrils wie Acetonitril) bei einer Temperatur von -20°C bis 80°C, bevorzugt 0°C bis 60°C, mit Vinylidenchlorid (CH₂=CCl₂) umsetzt.

5

Die Verbindungen der Formel (XXII) sind teilweise bekannte Verbindungen. Sie lassen sich aber nach literaturbekannten Verfahren darstellen, beispielsweise durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen oder Halogenierung der Aniline bzw. Acetanilide und anschließende Rückspaltung.

10

15

20

Die Verbindungen der Formel (XXIII) sind bekannte Verbindungen der Organischen Chemie. Kupfer(II)-chlorid und Vinylidenchlorid sind lange bekannt und käuflich.

Die Verbindungen der Formel (XV) und (XVIII) sind neu. Sie lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen (siehe z.B. Compagnon, Ann. Chim. (Paris) [14] <u>5</u>, S. 11-22, 23-27 (1970), L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. <u>53</u>, 3339 (1975).

Weiterhin lassen sich die bei dem obigen Verfahren (A) verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (II)

in welcher

V, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

herstellen, wenn man 3-Amino-tetrahydropyran-3-carbonsäurenitril der Formel (XXIV)

$$H - N \qquad C \equiv N \qquad (XXIV)$$

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XVI)

5 in welcher

V, W, X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

zu Verbindungen der Formel (XXV)

10

in welcher

V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

umsetzt,

und diese anschließend einer sauren Alkoholyse unterwirft.

Die Verbindungen der Formel (XXV) sind ebenfalls neu. Die Verbindung der Formel (XXIV) ist ebenfalls neu (siehe Herstellungsbeispiel).

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) als Ausgangstoffe benötigten Verbindungen der Formel (III)

5

in welcher

V, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 sind neu.

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (III) beispielsweise, wenn man

15

3-Hydroxy-tetrahydropyran-3-carbonsäureester der Formel (XXVI)

in welcher

20

R8 die oben angegebene Bedeutung hat,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XVI)

in welcher

5

10

V, W, X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

acyliert (Chem. Reviews <u>52</u>, 237-416 (1953)).

Die 3-Hydroxy-tetrahydropyran-3-carbonsäureester der Formel (XXVI) sind neu. Man erhält sie beispielsweise, indem man 3-Hydroxy-tetrahydropyran-3-carbonsäurenitril der Formel (XXVI-a) in Gegenwart von Säuren, z.B. nach Pinner alkoholisiert (siehe Herstellungsbeispiel). Das Cyanhydrin erhält man beispielsweise durch Umsetzung von Tetrahydropyran-3-on mit Blausäure.

Die bei dem obigen Verfahren (C) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (IV)

$$\begin{array}{c|c}
 & S & CO \\
\hline
T & O & X \\
\hline
R^8 & O & Y
\end{array}$$
(IV)

in welcher

T, V, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (IV) beispielsweise, wenn man

5 substituierte Phenylessigsäureester der Formel (XX)

$$Y = X CO_2R^8$$
(XX)

in welcher

10 V, W, X, Y, R⁸ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit 2-Benzylthio-carbonsäurehalogeniden der Formel (XXVII)

15 in welcher

20

T die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

in Gegenwart von starken Basen acyliert (siehe z.B. M.S. Chambers, E.J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228).

Die Benzylthio-carbonsäurehalogenide der Formel (XXVII) sind neu. Sie lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (J. Antibiotics (1983), 26, 1589).

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (D), (E), (F), (G), (H), (I) und (J) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (V), Carbonsäureanhydride der Formel (VI), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der Formel (VII), Chlorameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (VIII), Sulfonsäurechloride der Formel (IX), Phosphorverbindungen der Formel (X) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (XI) und (XII) und Isocyanate der Formel (XIII) und Carbamidsäurechloride der Formel (XIV) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen bzw. anorganischen Chemie.

Die Verbindungen der Formeln (XVI), (XIX), (XX), (XXI) und (XXII) sind darüber hinaus aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen bekannt und/oder lassen sich nach den dort angegebenen Methoden herstellen (vgl. auch WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243 und DE-196 13 171).

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (II), in welcher V, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

5

10

15

20

25

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

5

10

25

- Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -75°C und 200°C, vorzugsweise zwischen -50°C und 150°C.
- Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponente der Formel (II) und die deprotonierende Base im allgemeinen in äquimolaren bis etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (B) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (III), in welcher V, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

WO 98/25928 PCT/EP97/06708

- 52 -

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C8-C10)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

25

5

10

15

20

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -75°C und 200°C, vorzugsweise zwischen -50°C und 150°C.

30

- 53 -

Das erfindungsgemäße Verfahren (B) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (III) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (IV) in welcher T, V, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Säure und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels intramolekular cyclisiert.

10

15

20

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Ethylenchlorid, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Gegebenenfalls kann auch die eingesetzte Säure als Verdünnungsmittel dienen.

- Als Säure können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen anorganischen und organischen Säuren eingesetzt werden, wie z.B. Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Alkyl-, Aryl- und Haloalkylsulfonsäuren, insbesondere werden halogenierte Alkylcarbonsäuren wie z.B. Trifluoressigsäure verwendet.
- Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen

10

15

20

25

30

arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (IV) und die Säure z.B. in äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch gegebenenfalls auch möglich, die Säure in katalytischen Mengen einzusetzen.

Das Verfahren ($D\alpha$) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (V) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ($D\alpha$) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Dα) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Di-

methyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kalium-carbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

5

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (D α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

10

15

20

25

30

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (D α) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (V) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (Dß) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) jeweils mit Carbonsäureanhydriden der Formel (VI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Dß) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (Dß) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Dß) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

5

10

15

20

25

30

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Dß) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (VI) im allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

Das Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethiolestern der Formel (VII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Säurebindemittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (E) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBN, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetalloxide, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (E) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethiolestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, außerdem Nitrile wie Acetonitril und auch stark polare Solventien, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

5

10

15

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (VII) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) jeweils mit Verbindungen der Formel

(VIII) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (F) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (VIII) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Essigsäureethylester oder Methylenchlorid eingesetzt.

15

5

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-3-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

20

25

Als Basen können beim Verfahren (F) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetallhydride, Alkalimetallalkoholate, Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate oder Stickstoffbasen. Genannt seien beispielsweise Natriumhydrid, Natriummethanolat, Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Triethylamin, Dibenzylamin, Diisopropylamin, Pyridin, Chinolin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) und Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (IX) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (G) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-1-a) bis (I-3-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (IX) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 0 bis 70°C um.

10

5

Das Verfahren (G) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Ketone, Carbonsäureester, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Essigsäureethylester, Methylenchlorid eingesetzt.

20

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-3-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

25

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

- 60 -

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

- Das erfindungsgemäße Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (X) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.
- Beim Herstellungsverfahren (H) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formeln (I-1-e) bis (I-3-e) auf 1 Mol der Verbindungen (I-1-a) bis (I-3-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (X) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.
- Das Verfahren (H) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Carbonsäureester, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ketone, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide etc.

20

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

- Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.
- 30 Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung ge-

schieht nach üblichen Methoden der Organischen Chemie. Die Endprodukte werden vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum gereinigt.

5

Das Verfahren (I) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) jeweils mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (XI) oder Aminen der Formel (XII), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

10

15

20

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (I) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (I) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (J) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) jeweils mit (J α) Verbindungen der Formel (XIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (Jß) mit Verbindungen der Formel (XIV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Bei Herstellungsverfahren (Jα) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XIII) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

Das Verfahren (Jα) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Amide, Nitrile, Sulfone oder Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden.

Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

10

Beim Herstellungsverfahren (Jß) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-3-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XIV) bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Carbonsäureester, Nitrile, Ketone, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-1-a) bis (I-3-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

20

25

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

15 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spec.

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

20

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis, Schistocerca gregaria.

25

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp..

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp.,

Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp..

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. Trichodectes spp., Damalinea spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Frankliniella occidentalis, Hercinothrips femoralis, Thrips palmi, Thrips tabaci.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

5

10

15

20

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp. Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp. Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Spodoptera exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Acanthoscelides obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varive stis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Antho nomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp.,

WO 98/25928

10

20

25

30

Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Cono derus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solsti tialis, Costelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Liriomyza spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp...

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus.

Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die Larven des Meerettichblattkäfers (Phaedon cochleariae) oder gegen die Larven der grünen Reiszikade (Nephotettix cincticeps) und gegen die Raupen der Kohlschabe (Plutella maculipennis) einsetzen. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die zur Unkrautbekämpfung notwendigen Dosierungen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe liegen zwischen 0,001 und 10 kg/ha, vorzugsweise zwischen 0,005 und 5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

15

20

25

30

5

<u>Dikotyle Unkräuter der Gattungen:</u> Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotola, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

<u>Dikotyle Kulturen der Gattungen:</u> Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cycnodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Sachharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

15

10

5

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich sehr gut zur selektiven Bekämpfung monokotyler Unkräuter in dikotylen Kulturen im Vor- und Nachlaufverfahren. Sie können beispielsweise in Baumwolle oder Zuckerrüben mit sehr gutem Erfolg zur Bekämpfung von Schadgräser eingesetzt werden.

20

25

30

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

10

15

20

25

30

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl. Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

PCT/EP97/06708

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metall-phthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 % und daneben bevorzugt Streckmittel und/oder oberflächenaktive Mittel.

- 10

15

5

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

20

25

30

Fungizide:

2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxyquinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyano-phenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino-[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropyl-fos, Anilazin, Azaconazol,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,

Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,

Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb,

Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,

Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,

Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam,

Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclox,

Guazatine,

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol,

Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,

Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Phthalid, Pimaricin, Piperalin, Polycarbamate, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb,

Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon,

Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

WO 98/25928 - 71 -

Validamycin A, Vinclozolin, Zineb, Ziram.

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, AC 303 630, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus thuringiensis, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxim,

15 Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA 157 419, CGA 184699, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhalothrin,

20 Cypermethrin, Cyromazin,

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimphos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathio-

30 carb,

25

HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,

Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin,

5 Monocrotophos, Moxidectin,

Naled, NC 184, NI 25, Nitenpyram,

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenofos,

Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,

Quinalphos,

RH 5992,

15 Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,
Tebufenozid, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox,
Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, XMC, Xylylcarb, YI 5301 / 5302, Zetamethrin.

Herbizide:

beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B.

- 25 2,4 D, 2,4 DB, 2,4 DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxyphenoxy-alkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor,
- Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen,

5

10

15

20

25

Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen: Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuronethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl: Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann ferner in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygieneund Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

10

15

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie

Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp.,
Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp.,
Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp.,
Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp.,
Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp.,
Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp.,
Melophagus spp..

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

5

10

15

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp..

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otabius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemaphysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.
- Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tab-

- 76 -

letten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten. Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

15

5

Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie

10 Lepisma saccharina.

15

30

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz und Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

WO 98/25928 PCT/EP97/06708

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungsbzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

10

15

20

25

30

5

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siede5

20

bereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindelöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α-Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten
organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel
bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat,
Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz,
Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie

Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

5 Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

10

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50

15 bis 68 Gew.-%, verwendet.

> Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel-(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

25

30

20

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch- chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

10

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner seien Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron und Triflumuron, sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolylfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octyl-isothiazolin-3-on genannt.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Beispiele

Beispiel I-1-a-1

5

10

15

Zu 14,05 g (0,125 mol) Kalium-tert.-butylat in 54 ml absolutem Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei Rückflußtemperatur 17,3 g der Verbindung gemäß Beispiel II-1 in 160 ml absolutem Toluol und rührt noch 1,5 Stunden bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen gibt man 160 ml Wasser zu, trennt die Phasen, extrahiert die Toluolphase mit 80 ml Wasser und säuert die vereinigten wässrigen Phasen bei 0 bis 20°C mit konzentrierter HCl an. Man saugt ab, wäscht, trocknet und verrührt das Produkt zur weiteren Reinigung mit Methyl-tert.-butyl-(MTB)-ether/n-Hexan, saugt ab und trocknet. Ausbeute: 12,1 g (77 % der Theorie), Fp.: 200°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-a):

20 Tabelle 4

$$\begin{array}{c|c}
OH & X & V \\
O & N & Z
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
OH & X & V \\
\hline
C & V & (I-1-a)
\end{array}$$

BspNr.	V	W	X	Y	Z	Fp. °C
I-1-a-2	Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	219
I-1-a-3	Н	CH ₃	CH ₃	Br	Н	>220
I-1-a-4	H	H	CH ₃	CH ₃	Н	226
I-1-a-5	H	H	Cl	Cl	H	>220
I-1-a-6	H	Н	CH ₃	CH_3	CH ₃	130
I-1-a-7	H	Н	CH ₃	Н	CH ₃	187
I-1-a-8	. H	Br	CI	CH ₃	Н	>220
I-1-a-9	H	Н	CH ₃	Br	CH ₃	>220
I-1-a-10	Н	Cl	CH ₃	Cl	H	>220
I-1-a-11	Н	Н	Br	CH ₃	CH_3	145
I-1-a-12	Н	CH ₃	CH ₃	H	Br	194
I-1-a-13	Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	

Beispiel (I-1-b-1)

5

2,88 g (0,010 mol) der Verbindung gemäß Beispiel (I-1-a-1) und 2,1 ml (15 mmol) Triethylamin in 50 ml wasserfreiem Essigsäureethylester werden unter Rückfluß mit 1,85 ml (0,15 mol) Pivaloylchlorid in 5 ml wasserfreiem Essigsäureethylester versetzt. Unter Rückfluß wird gerührt, bis die Reaktion nach dünnschichtchromatographischer Kontrolle beendet ist. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz eingeengt, in Methylenchlorid aufgenommen, 2 mal mit 50 ml 0,5 N Natronlauge gewaschen,

über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wird aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 2,0 g (53 % der Theorie). Fp.: 193°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (I-b-1):

Tabelle 5

Bsp	V	w	X	Y	Z	R^1	Fp. °C
Nr.							
I-1-b-2	Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Н	i-C ₃ H ₇	163
I-1-b-3	Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$i-C_3H_7$	153
I-1-b-4	Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2-Thienyl	>220
I-1-b-5	Н	CH ₃	CH ₃	Br	Н	i-C ₃ H ₇	190
I-1-b-6	H	CH ₃	CH ₃	Br	Н	2-Thienyl	>220
I-1-b-7	Н	CH ₃	CH ₃	Br	H	4-Cl-Phenyl	209
I-1-b-8	Н	CH ₃	Н	Н	CH ₃	i-C ₃ H ₇	178
I-1-b-9	Н	CH ₃	Н	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	173
I-1-b-10	Н	CH ₃	Н	CH ₃	CH ₃	s-C ₄ H ₉	193
I-1-b-11	Н	CH ₃	Н	CH ₃	Н	i-C ₃ H ₇	183
I-1-b-12	Н	Cl	Н	Cl	Н	i-C ₃ H ₇	108

Beispiel (I-1-c-1)

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
 & CH_3$$

Zu 2,88 g (0,010 mol) der Verbindung gemäß Beispiel (I-1-a-1) und 1,4 ml (0,010 mol) Triethylamin in 50 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ tropft man bei 0 bis 10°C 1,0 ml (0,010 mol) Chlorameisensäureethylester in 5 ml wasserfreiem Methylenchlorid und rührt bei Raumtemperatur, bis die Reaktion nach dünnschichtchromatographischer Kontrolle beendet ist. Zur Aufarbeitung wird 2 mal mit 50 ml 0,5 N Natronlauge gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Ausbeute: 2,8 g (77 % der Theorie), Fp.: 157°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-c):

15 <u>Tabelle 6</u>

5

$$R^2-M$$
 O
 X
 Y
 O
 H
 N
 O
 W
 Z
 $(I-1-c)$

Bsp Nr.	V	.W	X	Y	Z	L	M	R ²	Fp. °C
I-1-c-2	Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	0	C ₂ H ₅	163
I-1-c-3	H	CH ₃	CH_3	Br	Н	Ο	Ο	C_2H_5	184
I-1-c-4	H	Н	Cl	Cl	Н	Ο	0	C_2H_5	131

Beispiel II-1

Zu 51,3 g (0,513 mol) konz. Schwefelsäure tropft man bei 30 bis 40°C vorsichtig 29,1 g (0,1016 mol) der Verbindung gemäß Beispiel (XXV-1) in 310 ml wasserfreiem Methylenchlorid und rührt 2 Stunden bei dieser Temperatur. Dann tropft man 69 ml absolutes Methanol so zu, daß sich eine Innentemperatur von etwa 40°C einstellt und rührt noch 6 Stunden bei 40 bis 70°C.

10

Zur Aufarbeitung gießt man auf 0,51 kg Eis, extrahiert mit Methylenchlorid, wäscht mit wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet und dampft ein. Der Rückstand wird aus Methyl-tert.-butylether/n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 17,3 g (53 % der Theorie), Fp.: 168°C.

15

Analog zu Beispiel (II-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung werden die folgenden Verbindungen der Formel (II) hergestellt.

Tabelle 7

BspNr.	\mathbf{V} .	W	X	Y	Z	R ⁸	Fp. °C
II-2	Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	78
П-3	Н	CH ₃	CH ₃	Br	H	CH ₃	110
II-4	Н	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	68
I I- 5	H	Н	Cl	Cl	Н	CH ₃	103
II-6	H	Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	92
II-7	H	Br	Cl	CH ₃	H	CH ₃	114
II-8	H	Cl	CH ₃	Cl	H	CH ₃	204
II-9	H	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	74
II-10	H	Н	CH ₃	Н	Н	CH ₃	85
II-11	H	Н	Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃	81
II-12	H	Н	CH ₃	Br	CH ₃	CH ₃	110
II-13	Н	CH ₃	CH ₃	H	Br	CH ₃	134
II-14	H	Н	Cl	-0-0	CF ₂ -O-	CH ₃	121
II-15	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	CH ₃	97

Beispiel XXV-1

5

10

Zu 15,8 g 3-Aminotetrahydropyran-3-carbonsäurenitril (gemäß Beispiel XXIV) und 17,6 ml Triethylamin in 250 ml absolutem THF tropft man bei 0 bis 10°C 25 g Mesitylenessigsäurechlorid in 30 ml absolutem THF und rührt, bis die Reaktion beendet ist. Die Mischung wird in ein Gemisch von 500 ml Eiswasser und 200 ml 1 N

HCl eingerührt. Man saugt ab, nimmt den Rückstand in Methylenchlorid auf, trocknet und engt ein. Ausbeute 29,1 g (81 % der Theorie), Fp. 153°C.

Analog zu Beispiel (XXV-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung werden folgende Verbindungen der Formel (XXV) hergestellt:

Tabelle 8

10

BspNr.	V	W	X	Y	Z	Fp. °C
XXV-2	Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	182
XXV-3	H	CH ₃	CH ₃	Br	Н	187
XXV-4	Н	H	CH ₃	CH ₃	H	137
XXV-5	Н	H	Cl	Cl	Н	162
XXV-6	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	159
XXV-7	Н	Br	Cl	CH ₃	Н	158
XXV-8	Н	Cl	CH ₃	Cl	Н	141
XXV-9	Н	Н	CH ₃	Н	CH ₃	148
XXV-10	Н	Н	CH ₃	Н	Н	149
XXV-11	Н	CH ₃	CH ₃	Н	Br	176
XXV-12	Н	Н	Br	CH ₃	CH ₃	135
XXV-13	Н	Н	CH ₃	Br	CH ₃	166
XXV-14	Н	Н	Cl	-O-	CF ₂ O-	115
XXV-15	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	212

Beispiel I-2-a-1

18,1 g (0,057 mol) der Verbindung gemäß Beispiel III-1 in 30 ml trockenem Dimethylformamid (DMF) tropft man bei 10°C langsam zu 9,58 g (0,085 mol) Kalium-tert.-butylat in 10 ml trockenem DMF und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Das DMF wird abdestilliert, der Rückstand in 1 l Wasser aufgenommen und langsam mit konzentrierter HCl angesäuert. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum bei 50°C. Fp. 261°C.

Analog zu Beispiel (1-2-a-1) und gemäß den allgemeinen Vorschriften erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-2-a):

$$\bigcap_{O} \bigcap_{W} \bigvee_{Z} \bigvee_{V} \bigvee_{(I-2-a)}$$

Bsp	V	W	x	Y	Z	Fp. °C
Nr.						
I-2-a-2	Н	CH ₃	CH ₃	Cl	Н	266-269
I-2-a-3	Н	Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	213-214
I-2-a-4	Н	CH ₃	Br	CH ₃	Н	245
I-2-a-5	Н	CH ₃	CH ₃	Вг	Н	270
I-2-a-6	Н	CH ₃	Cl	CH ₃	H	248-250
I-2-a-7	Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	218

5

Beispiel I-2-b-1

Zu 2,88 g (0,01 mol) der Verbindung gemäß Beispiel I-2-a-1 und 1,2 g (0,012 mol) Triethylamin in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid tropft man 1,45 g (0,012 mol) Pivalinsäurechlorid und rührt, bis die Reaktion beendet ist. Es wird wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute: 3,47 g, Fp.: 108°C.

Analog zu Beispiel (I-2-b-1) und gemäß den allgemeinen Vorschriften erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-2-b):

$$R^{1}$$
 V
 V
 Z
 V
 V
 Z
 V
 V
 Z

Bsp Nr.	V	W	X	Y	Z	\mathbb{R}^{1}	Fp. °C
I-2-b-2	Н	Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	106-107
I-2-b-3	Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Н	i-C ₃ H ₇	115
I-2-b-4	H	CH ₃	CH ₃	Cl	Н	$i-C_3H_7$	109-110
I-2-b-5	Н	CH ₃	Вг	CH ₃	Н	i-C ₃ H ₇	94
I-2-b-6	Н	CH ₃	CH ₃	Br	H	i-C ₃ H ₇	118
I-2-b-7	Н	CH ₃	Cl	CH ₃	Н	i-C ₃ H ₇	96-98
I-2-b-8	Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	115

Beispiel I-2-c-1

Zu 2,88 g (0,01 mol) der Verbindung gemäß Beispiel I-2-a-1 und 1,2 g (0,012 mol) Triethylamin in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid tropft man 1,64 g (0,012 mol) Chlorameisensäureisobutylester und rührt, bis die Reaktion beendet ist. Es wird wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute: 3,8 g, Fp.: 107°C.

Analog zu Beispiel (I-2-c-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-2-c):

$$R^2-M$$
 V
 Z
(I-2-c)

10

Bsp Nr.	V	W	X	Y	Z	M	R ²	Fp. °C
I-2-c-2	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	i-C ₄ H ₉	102-103
I-2-c-3	Н	CH_3	CH ₃	CH ₃	Н	S	$i-C_3H_7$	105-106
I-2-c-4	Н	CH ₃	CH ₃	Cl	Н	0	$i-C_4H_9$	143
I-2-c-5	H	CH ₃	Br	CH ₃	Н	0	i-C ₄ H ₉	89
I-2-c-6	Н	CH ₃	CH ₃	Br	H	0	i-C ₄ H ₉	138
I-2-c-7	Н	CH ₃	Cl	CH ₃	Н	0	i-C ₄ H ₉	90-92
I-2-c-8	Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	О	i-C ₄ H ₉	95

Beispiel (I-2-a-2)

Analog Beispiel I-2-a-1 erhält man ausgehend von der Verbindung gemäß Beispiel (III-2) die Verbindung

5

Fp. 266-269°C.

10

Beispiel (III-1)

15

10 g (0,057 mol) der Verbindung gemäß Beispiel (XXVI) und 11,3 g 2,4,6-Trimethylphenyl-essigsäurechlorid werden 6 Stunden auf 140°C erhitzt und anschließend entgast.

Ausbeute 18,1 g eines Öls, Massenspektrum (MS) (m/e): 334 (M+, 36 %), 160 (38 %), 133 (100 %).

20

Analog zu Beispiel (III-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (III):

Bsp	V	W	X	Y	Z	Fp. °C	
Nr.							
III-2	Н	CH ₃	CH ₃	Cl	Н	Öl	-
III-3	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Öl	
III-4	Н	CH ₃	Br	CH ₃	Н	Öl	
III-5	Н	CH ₃	CH ₃	Br	H	Öl	
III-6	Н	CH ₃	Cl	CH ₃	Н	Öl	
III-7	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Öl	

5 Beispiel XXIV

Zum Gemisch aus 222,4 g (3,27 mol) 25%iger Ammoniaklösung, 75 g (1,4 mol)

Ammoniumchlorid, 68,7 g (1,4 mol) Natriumcyanid und 210 ml Wasser tropft man bei Raumtemperatur 116,8 g (1,17 mol) 3-Oxa-cyclohexanon-1 (siehe Bull. Soc. Chim. Fr. (1970), (10), 3521-3) und rührt über Nacht bei 45°C. Nach Extraktion mit Methylenchlorid erhielt man 95,2 g (64 % der Theorie), der oben gezeigten Verbindung, die ohne weitere Aufreinigung in die Herstellung der Verbindungen der Formel XXV eingesetzt wurde.

Beispiel (XXVI)

Das Gemisch von 89,3 g (0,7 mol) der Verbindung, gemäß Beispiel (XXVIa) in 420 ml Ethanol wird bei 0 bis -20°C mit HCl gesättigt. Man rührt noch 1 Stunde bei 0°C und läßt dann innerhalb von ca. 3 Stunden auf Raumtemperatur kommen.

Überschüssige HCl wird im Vakuum entfernt, anschließend wird eingeengt. Der Rückstand wird mit 400 ml kaltem Wasser versetzt und 1 Stunde gerührt. Man extrahiert 2 mal mit Methylenchlorid, trocknet und engt ein.

Ausbeute 90 g, Kp 0,06 66°C.

Beispiel (XXVIa)

Zu 85,0 g (0,85 mol) 3-Oxa-cyclohexanon-1 (Bull. Soc. Chim. Fr. (1970) (10), 3521-3) und 0,72 ml Triethylamin tropft man bei Raumtemperatur 24,3 g (0,9 mol) Blausäure und rührt noch 1,5 Stunden bei Raumtemperatur. Man stabilisiert mit 0,12 ml o-Phosphorsäure und entgast im Wasserstrahlvakuum.

Ausbeute: 102 g (94 % der Theorie)

20

10

WO 98/25928 PCT/EP97/06708

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

5 Myzus-Test

25

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea), die stark von der Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit werden die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 20 100 %, daß alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Blattläuse abgetötet wurden.

In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-1-a-2), (I-1-a-3), (I-1-b-2) und (I-1-c-1) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 6 Tagen.

Beispiel B

Nephotettix-Test

5 Lösungsmittel:

20 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Reiskeimlinge (Oryzae sativa) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Grünen Reiszikade (Nephotettix cincticeps) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.

20

10

15

In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-1-a-1), (I-1-a-2), (I-1-a-3), (I-1-b-1), (I-1-b-2), (I-1-b-3), (I-1-b-4), (I-1-b-5) und (I-1-c-3) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 6 Tagen.

Beispiel C

Phaedon-Larven-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichkäfers (Phaedon cochleariae) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käferlarven abgetötet wurden.

20

10

15

In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-1-a-1), (I-1-a-2), (I-1-a-3), (I-1-b-1), (I-1-b-2), (I-1-b-3), (I-1-b-4), (I-1-b-5) und (I-1-c-1) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen.

Beispiel D

Spodoptera frugiperda-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Eulenfalters Spodoptera frugiperda) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

20

10

15

In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-1-b-4) und (I-1-c-1) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen.

Beispiel E

Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

5 Lösungsmittel:

3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Bohnenpflanzen (Phaseolus vulgaris), die stark von allen Stadien der gemeinen Spinnmilbe Tetranychus urticae befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

20

10

15

In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-1-a-1), (I-1-b-1), (I-1-b-2) und (I-1-c-1) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 13 Tagen.

Patentansprüche

l. Verbindungen der Formel (I)

Het
$$\stackrel{X}{\longrightarrow}$$
 $\stackrel{V}{\longrightarrow}$ $\stackrel{V}{\longrightarrow}$ $\stackrel{(I)}{\longrightarrow}$

5

in welcher

V für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy,

10

W für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylalkoxy oder Phenylalkylthio steht,

15

X für Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Cyano, Nitro, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylalkyloxy oder Phenylalkylthio steht,

20

Y für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro steht,

25

Z für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Hydroxy, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, Phenylthio, 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy, 5- oder 6-gliedriges Hetarylthio, Phenylalkyloxy oder Phenylalkylthio steht, oder

۷.

30

Y und Z gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochenen Cyclus stehen, oder

W und Z gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochenen Cyclus stehen,

5

Het für eine der Gruppen

10

worin

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

15

steht,

worin

20

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel ste

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

5

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder Cyano substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,

10

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder Cyano substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

15

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

20

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder Cyano substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden und gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden

25

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

30

V für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy steht,

5

10

20

25

30

- W für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy oder Phenyl-C₁-C₄-alkylthio steht,
- X für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy oder Phenyl-C₁-C₄-alkylthio steht,
- 15 Y für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro steht,
 - für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Hydroxy, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenoxy, Phenylthio, Thiazolyloxy, Pyridinyloxy, Pyrimidyloxy, Pyrazolyloxy, Phenyl-C₁-C₄-alkyloxy oder Phenyl-C₁-C₄-alkylthio steht oder

Y und Z gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl oder C₃-C₅-Alkendiyl stehen, in welchen gegebenenfalls ein bis drei Glieder durch Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder eine Carbonylgruppe unabhängig voneinander ersetzt sein können, oder

5

10

W und Z gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl oder C₃-C₅-Alkendiyl stehen, in welchen ein bis drei Glieder durch Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder eine Carbonylgruppe unabhängig voneinander ersetzt sein können,

Het für eine der Gruppen

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder Cyano substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl steht, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5oder 6-gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff,

für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl oder

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff steht,

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder Cyano substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl,

15

10

5

20

25

 R^3

für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder

5

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

10

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

15

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio oder C₃-C₈-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen und

20

25

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder Cyano substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

30

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

15

- V für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy steht,
- W für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Benzyloxy steht,
- 10 X für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls
 durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Benzyloxy steht,
 - Y für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro steht,
- Z für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy,

 C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Hydroxy, Cyano, Nitro
 oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy,
 Nitro oder Cyano substituiertes Phenoxy oder Benzyloxy steht oder
- Y und Z gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder C₃-C₄-Alkendiyl stehen, in welchen gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Glieder durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff unabhängig voneinander ersetzt sein können oder
 - W und Z gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-

C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder C₃-C₄-Alkendiyl stehen, in welchen ein oder zwei nicht direkt benachbarte Glieder durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff unabhängig voneinander ersetzt sein können,

5

Het für eine der Gruppen

10

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

15

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

20

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

10

5

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio oder C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

15

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl,

20

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenoxy- C_1 - C_5 -alkyl oder

25

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Pyridyloxy- C_1 - C_5 -alkyl, Pyrimidyloxy- C_1 - C_5 -alkyl oder Thiazolyloxy- C_1 - C_5 -alkyl steht,

30

R² für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

10

15

20

25

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkyl oder C_1 - C_3 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

- R³ für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio oder C₃-C₄-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen und

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

- Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 - V für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder iso-Propoxy steht,

10

15

20

25

30

- W für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, iso-Propyl, iso-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Phenyl oder Benzyloxy steht
- X für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, iso-Butyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Cyano, Nitro, Phenyl oder Benzyloxy steht,
- Y für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Cyano oder Nitro steht,
- Z für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, iso-Butyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Cyano oder Nitro steht oder
- Y und Z gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy oder Trifluormethyl substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl stehen, in welchem gegebenenfalls zwei nicht direkt benachbarte Glieder durch Sauerstoff ersetzt sind oder
- W und Z gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy oder Trifluormethyl substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl stehen, in welchem gegebenenfalls zwei nicht direkt benachbarte Glieder durch Sauerstoff ersetzt sind.

Het für eine der Gruppen

5 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

10

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

15

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-

Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder iso-Propoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

5

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Phenyl,

10

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Benzyl,

15

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl,

20

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Phenoxy- C_1 - C_4 -alkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl steht,

25

R² für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

30

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

5

R³ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

10

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino oder C₁-C₄-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen und

15

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C₅-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

20

25

pe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

- Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch
 dadurch gekennzeichnet, daß man
- 30 (A) Verbindungen der Formel (I-1-a)

in welcher

V, W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, erhält,

wenn man

Verbindungen der Formel (II)

10

5

in welcher

V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

und

R⁸ für Alkyl steht,

20

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(B) Verbindungen der Formel (I-2-a)

in welcher

5

V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

10

Verbindungen der Formel (III)

in welcher

15

 $V,\,W,\,X,\,Y,\,Z\,\,\text{und}\,\,R^{m{8}}\,\,$ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

20

(C) Verbindungen der Formel (I-3-a)

in welcher

V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (IV)

in welcher

10

5

V, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

T für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht,

15

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert,

20

und anschließend gegebenenfalls die so erhaltenen Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), in welchen V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

(D) α) mit Säurehalogeniden der Formel (V)

10

30

in welcher

R¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

oder

β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (VI)

R¹-CO-O-CO-R¹

(VI)

in welcher

15 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt; oder

20 (E) mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (VII)

 R^2 -M-CO-Cl (VII)

in welcher

 $R^2\ und\ M$ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

(F) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VIII)

in welcher

5

M und R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

10

oder

(G) mit Sulfonsäurechloriden der Formel (IX)

(IX)

15

in welcher

R³ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt; oder

(H) mit Phosphorverbindungen der Formel (X)

$$Hal - P \qquad (X)$$

$$L \qquad R^5$$

25

in welcher

 $L,\,R^4\,\mathrm{und}\,R^5\,$ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

20

30

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt; oder

5 (I) mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XI) oder (XII)

 $R^{10} \sim R^{11}$ (XII)

in welchen

10 Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall

t für die Zahl 1 oder 2 und

R¹⁰, R¹¹, R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

(J) α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XIII)

 $R^6-N=C=L$ (XIII)

25 in welcher

R⁶ und L die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XIV)

$$R^6$$
 N CI (XIV)

5 in welcher

 $L,\,R^6\,$ und $R^7\,$ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

6. Verbindungen der Formel (II)

$$O = H \cdot N$$

$$O = V$$

in welcher

10

20

7. Verbindungen der Formel (XVII)

10

15

$$\begin{array}{c|c}
 & CO_2H \\
 & X \\
 & V \\
 & W \\
 & Z
\end{array}$$
(XVIII)

in welcher

V, W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

8. Verbindungen der Formel (XXV)

$$\begin{array}{c|c}
V & X \\
X & N \\
Z & W & O
\end{array} \qquad C \equiv N \qquad (XXV)$$

in welcher

V, W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

9. Verbindungen der Formel (III)

in welcher

V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R⁸ für Alkyl steht.

10. Verbindungen der Formel (XXVI)

5

in welcher

R⁸ für Alkyl steht.

10 11. Verbindungen der Formel (IV)

$$\begin{array}{c|c}
S & CO \\
T & O & X \\
R^8 & O & Y \\
\hline
 & Z
\end{array}$$
(IV)

in welcher

T, V, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

15

R⁸ für Alkyl steht.

12. Verbindungen der Formel (XXVII)

20

in welcher

T für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht und

Hal für Halogen steht.

5

13. Verbindung der Formel (XXIV)

10 14. Verbindungen der Formel

in welcher

15

R⁸ für Alkyl steht.

15. Verbindung der Formel

20

- 16. Schädlingsbekämpfungsmittel oder herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
- 25 17. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen und Unkräutern.

- 18. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen und Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge bzw. Unkräuter und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

Intern al Application No PCT/EP 97/06708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07D491/10 C07D C07D493/10 C07D495/10 A01N43/90 C07F9/6561 C07D309/10 C07D309/14 //(C07D491/10,311:00, C07D309/08 209:00),(C07D493/10,311:00,307:00),(C07D495/10,333:00,311:00) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 CO7D AO1N CO7F Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. X WO 95 26954 A (BAYER AG) 12 October 1995 1-4.cited in the application 16 - 19see claims X DE 195 40 736 A (BAYER AG) 27 June 1996 1-4. cited in the application 16-19 see claims DE 44 25 617 A (BAYER AG) 3 August 1995 X 1-4.cited in the application 16-19 see claims X DE 44 15 334 A (BAYER AG) 12 January 1995 1-4cited in the application 16 - 19siehe Seite 26,34,35,45,46 see claims -/--X Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention citation or other special reason (as specified) cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of theinternational search Date of mailing of the international search report 2 April 1998 09/04/1998 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Henry, J Fax: (+31-70) 340-3016

Intern nal Application No PCT/EP 97/06708

		PCT/EP 97/06708		
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category :	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	EP 0 521 334 A (BAYER AG) 7 January 1993 cited in the application see claims	1-4, 16-19		
(DE 44 31 730 A (BAYER AG) 10 August 1995 cited in the application see claims	1-4, 16-19		
	DE 195 43 864 A (BAYER AG) 14 August 1996 cited in the application see claims	1-4, 16-19		
	DE 195 45 467 A (BAYER AG) 14 November 1996 cited in the application see claims	1-4, 16-19		
	DE 42 16 814 A (BAYER AG) 21 January 1993 cited in the application see claims	1-4, 16-19		
	EP 0 647 637 A (BAYER AG) 12 April 1995 cited in the application see claims	1-4, 16-19		
	DE 44 10 420 A (BAYER AG) 28 September 1995 cited in the application see claims	1-4, 16-19		
į				
	·			

3

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

Information on patent family members

Interi nal Application No PCT/EP³ 97/06708

			1 377 007 00
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9526954 A	12-10-95	DE 4440594 A AU 2072695 A. CA 2187015 A EP 0754175 A HU 74981 A JP 9511736 T ZA 9502756 A	07-12-95 23-10-95 12-10-95 22-01-97 28-03-97 25-11-97 21-12-95
DE 19540736 A	27-06-96	AU 4342096 A CA 2208375 A WO 9620196 A EP 0799228 A ZA 9510888 A	19-07-96 04-07-96 04-07-96 08-10-97 24-06-96
DE 4425617 A	03-08-95	AU 1416695 A CA 2182094 A CN 1142225 A WO 9520572 A EP 0741700 A JP 9508133 T ZA 9500661 A	15-08-95 03-08-95 05-02-97 03-08-95 13-11-96 19-08-97 28-09-95
DE 4415334 A	12-01-95	AU 7186494 A BR 9407046 A CN 1126475 A WO 9501358 A EP 0706527 A HU 74311 A JP 8512034 T	24-01-95 13-08-96 10-07-96 12-01-95 17-04-96 30-12-96 17-12-96
EP 0521334 A	07-01-93	DE 4121365 A CA 2072280 A JP 5221971 A MX 9203644 A US 5589469 A US 5616536 A	14-01-93 29-12-92 31-08-93 01-11-93 31-12-96 01-04-97
DE 4431730 A	10-08-95	AU 1157095 A BR 9500475 A CA 2141923 A	17-08-95 27-02-96 10-08-95

information on patent family members

Interr 1al Application No PCT/EP 97/06708

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		17 21 377 007 00
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4431730 A		CN 1110680 A EP 0668267 A JP 7252222 A US 5622917 A ZA 9501006 A	25-10-95 23-08-95 03-10-95 22-04-97 11-10-95
DE 19543864 A	14-08-96	AU 4715896 A WO 9625395 A EP 0809629 A	04-09-96 22-08-96 03-12-97
DE 19545467 A	14-11-96	AU 5762696 A WO 9635664 A EP 0825982 A	29-11-96 14-11-96 04-03-98
DE 4216814 A	21-01-93	AU 645701 B AU 1959992 A DE 59208263 D EP 0528156 A ES 2099770 T JP 5294953 A MX 9204006 A US 5262383 A	20-01-94 21-01-93 30-04-97 24-02-93 01-06-97 09-11-93 01-07-93 16-11-93
EP 0647637 A	12-04-95	DE 4337853 A AU 7159994 A BR 9403768 A CN 1103642 A JP 7179450 A US 5610122 A US 5719310 A ZA 9407183 A	23-03-95 . 30-03-95 . 16-05-95 . 14-06-95 . 18-07-95 . 11-03-97 . 17-02-98 . 11-05-95
DE 4410420 A	28-09-95	AU 2070795 A W0 9526345 A EP 0751942 A JP 9511241 T ZA 9502413 A	17-10-95 05-10-95 08-01-97 11-11-97 18-12-95

Intern lates Aktenzeichen PCT/EP 97/06708

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C07D491/10 C07D493/10 C07D495/10 A01N43/90 C07F9/6561 C07D309/10 C07D309/14 C07D309/08 //(C07D491/10.311:00. 209:00),(C07D493/10,311:00,307:00),(C07D495/10,333:00,311:00) Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) CO7D A01N CO7F Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. X WO 95 26954 A (BAYER AG) 12.0ktober 1995 1-4. in der Anmeldung erwähnt 16-19 siehe Ansprüche X DE 195 40 736 A (BAYER AG) 27. Juni 1996 1-4. in der Anmeldung erwähnt 16-19 siehe Ansprüche X DE 44 25 617 A (BAYER AG) 3.August 1995 1-4.in der Anmeldung erwähnt 16 - 19siehe Ansprüche X DE 44 15 334 A (BAYER AG) 12.Januar 1995 1-4in der Anmeldung erwähnt 16 - 19siehe Seite 26,34,35,45,46 siehe Ansprüche -/--Weitere Veräffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen T° Spätere Veröffentlichung, die nach deminternationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erlindung kann nicht als auf erlinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung miteiner oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, verbrindbung, die Sach au eine minimorie Ontebaung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenherichts 2.April 1998 09/04/1998 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Henry, J

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

Intern .ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/06708

		97/06708		
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	EP 0 521 334 A (BAYER AG) 7.Januar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche	1-4, 16-19		
X	DE 44 31 730 A (BAYER AG) 10.August 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche	1-4, 16-19		
X	DE 195 43 864 A (BAYER AG) 14.August 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche	1-4, 16-19		
X	DE 195 45 467 A (BAYER AG) 14.November 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche	1-4, 16-19		
х	DE 42 16 814 A (BAYER AG) 21.Januar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche	1-4, 16-19		
X	EP 0 647 637 A (BAYER AG) 12.April 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche	1-4, 16-19		
X	DE 44 10 420 A (BAYER AG) 28.September 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche	1-4, 16-19		

3

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Iles Aktenzeichen
PCT/EP 97/06708

lm Recherchenberic angeführtes Patentdoku		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9526954	A 12-10-95	DE 4440594 A AU 2072695 A CA 2187015 A EP 0754175 A HU 74981 A JP 9511736 T ZA 9502756 A	07-12-95 23-10-95 12-10-95 22-01-97 28-03-97 25-11-97 21-12-95
DE 19540736	A 27-06-96	AU 4342096 A CA 2208375 A WO 9620196 A EP 0799228 A ZA 9510888 A	19-07-96 04-07-96 04-07-96 08-10-97 24-06-96
DE 4425617	A 03-08-95	AU 1416695 A CA 2182094 A CN 1142225 A WO 9520572 A EP 0741700 A JP 9508133 T ZA 9500661 A	15-08-95 03-08-95 05-02-97 03-08-95 13-11-96 19-08-97 28-09-95
DE 4415334	A 12-01-95	AU 7186494 A BR 9407046 A CN 1126475 A WO 9501358 A EP 0706527 A HU 74311 A JP 8512034 T	24-01-95 13-08-96 10-07-96 12-01-95 17-04-96 30-12-96 17-12-96
EP 0521334	A 07-01-93	DE 4121365 A CA 2072280 A JP 5221971 A MX 9203644 A US 5589469 A US 5616536 A	14-01-93 29-12-92 31-08-93 01-11-93 31-12-96 01-04-97
DE 4431730	A 10-08-95	AU 1157095 A BR 9500475 A CA 2141923 A	17-08-95 27-02-96 10-08-95

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/06708

Im Dack costs of 111	TT		· · ·
Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4431730 A	·	CN 1110680 A EP 0668267 A JP 7252222 A US 5622917 A ZA 9501006 A	25-10-95 23-08-95 03-10-95 22-04-97 11-10-95
DE 19543864 A	14-08-96	AU 4715896 A WO 9625395 A EP 0809629 A	04-09-96 22-08-96 03-12-97
DE 19545467 A	14-11-96	AU 5762696 A WO 9635664 A EP 0825982 A	29-11-96 14-11-96 04-03-98
DE 4216814 A	21-01-93	AU 645701 B AU 1959992 A DE 59208263 D EP 0528156 A ES 2099770 T JP 5294953 A MX 9204006 A US 5262383 A	20-01-94 21-01-93 30-04-97 24-02-93 01-06-97 09-11-93 01-07-93 16-11-93
EP 0647637 A	12-04-95	DE 4337853 A AU 7159994 A BR 9403768 A CN 1103642 A JP 7179450 A US 5610122 A US 5719310 A ZA 9407183 A	23-03-95 30-03-95 16-05-95 14-06-95 18-07-95 11-03-97 17-02-98 11-05-95
DE 4410420 A	28-09-95	AU 2070795 A WO 9526345 A EP 0751942 A JP 9511241 T ZA 9502413 A	17-10-95 05-10-95 08-01-97 11-11-97 18-12-95